



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**
⑩ **DE 296 20 190 U 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 D 69/04

②1 Aktenzeichen:	296 20 190.1
②2 Anmeldetag:	20. 11. 96
④7 Eintragungstag:	27. 2. 97
④3 Bekanntmachung im Patentblatt:	10. 4. 97

DE 296 20 190 U 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
25.11.95 DE 195439546

⑦3 Inhaber:
Sartorius AG, 37075 Göttingen, DE

⑤4 Druckstabile, poröse polymere Rohrmembran für Rohrmodule

DE 296 20 190 U 1

Sartorius AG
Weender Landstraße 94-108
DE-37075 Göttingen

SM9508

5

Druckstabile, poröse polymere Rohrmembran für Rohrmodule.

- 10 Die Erfindung betrifft eine druckstabile, poröse polymere Rohrmembran, die in Rohrmodulen zum Einsatz kommt.

Die druckstabile, poröse polymere Rohrmembran kann zum Einbau in Rohrmodulen ohne zusätzliche Verwendung von Membran-Stützrohren verwendet werden. Die
15 erfindungsgemäße Rohrmembran kann eingesetzt werden zur Filtration von Fluiden im Getränke-, Lebensmittel-, Pharma-, Chemie-, Biotechnologie- und Abwasserbereich, insbesondere zur Filtration partikelhaltiger Flüssigkeiten.

- Bekanntlich weist das Filterelement in Rohrmodulen eine beidseitig offene rohrförmige
20 Filtermembran (Rohrmembran) auf, an deren einem Ende ein Druckanschluß für den Zulauf des zu filtrierenden Fluids und an deren anderem Ende ein Druckanschluß für den Ablauf des Retentats angeordnet ist. Die Rohrmembran befindet sich in der Regel innerhalb eines sie umschließenden Gehäuses, wobei zwischen der äußeren Wand der Rohrmembran und der inneren Wand des Gehäuses ein Permeatsammelraum mit einem
25 Ablauf für das Permeat vorhanden ist. Das zu filtrierende Fluid durchströmt unter Druck das Innere der Rohrmembran, das die Rohrmembran durchdringende Permeat wird im Permeatsammelraum gesammelt und aus dem Modul abgeleitet. Zur Vermeidung einer vorzeitigen Verblockung (Fouling) ist es bekannt, in den Strömungskanal Strömungsführungseinrichtungen einzufügen, die durch Erzeugung von Turbulenzen
30 einem Membranfouling entgegenwirken (DE-OS 35 19 042; DE-OS 24 48 000).

An Rohrmembranen werden hinsichtlich ihrer chemischen und mechanischen Stabilität besondere Anforderungen gestellt. Sie müssen im Dauerbetrieb Druckbelastungen von bis zu 3 bar (Mikrofiltration) beziehungsweise bis zu 10 bar (Ultrafiltration) standhalten, weil zur Erreichung einer wirtschaftlichen Filtrationsgeschwindigkeit die

Rohrmembranen mit dem zu filtrierenden Fluid unter derartigen Drücken durchströmt werden. Für Sterilfiltrationen und beim Einsatz von Rohrmodulen für Filtrationsaufgaben in bestimmten Bereichen, wie der Lebensmittel-, Getränke- oder Pharmaindustrie darf die Rohrmembran keine eluierbaren Bestandteile enthalten und muß entweder durch Einsatz
5 chemischer Mittel oder durch Hitzeeinwirkung sterilisierbar sein.

Druckstabile polymere Rohrmembranen, die in Rohrmodulen zur Crossflow-Filtration von Fluiden unter Druck zum Einsatz kommen, sind bekannt.

Nach der CH-PS 500 744 wird eine verstärkte polymere Rohrmembran hergestellt, in dem aus einem porösen Band eines Faservlieses oder Gewebes ein poröser Träger
10 geformt wird, dessen Ränder zur Bildung einer längsverlaufenden Rohrnaht aneinanderstoßend oder sich gegenseitig überlappend verschweißt oder verklebt sein können. Es ist auch bekannt, den Träger durch schraubenlinienförmiges Aufwickeln des Bandes zu erzeugen. Anschließend wird der Träger auf seiner Innenseite mit einer Polymergießlösung beschichtet und die Membran nach bekannten Verfahren durch
15 Phaseninversion erzeugt. In der DE-OS 44 03 652 wird eine Rohrmembran und ein Verfahren zum Herstellen von Rohrmembranen offenbart, bei dem aus streifenförmigen durchlässigen Vliesmaterialien ein rohrförmiger Träger wendelförmig mit einander überlappenden Längskanten gewickelt wird und die einander überlappenden Längskanten sodann derart miteinander verschweißt werden, daß die Schweißnähte in Flucht mit dem
20 gewendelten streifenförmigen Vliesmaterial liegen, woraufhin auf die Innenseite des rohrförmigen Trägers eine Membranschicht mittels einer Membranziehlösung und Verfestigung derselben in einem Fällbad aufgebracht wird. Vor dem Aufbringen der Membranschicht wird auf den rohrförmigen Träger eine weitere Lage aus streifenförmigen durchlässigen Vliesmaterial versetzt zur ersten Lage wendelförmig
25 aufgewickelt. Die einander überlappenden Längskanten dieser zweiten Lage werden mit dem Vliesmaterial des darunter befindlichen inneren Rohrkörpers verschweißt.

Da die rohrförmigen, verstärkten Membranen nicht über die erforderliche Druckstabilität verfügen, werden sie zusätzlich mit äußeren Stützrohren versehen. So wird nach der DE-

30

PS 25 29 515 ein poröses Rohr aus Faservliesmaterial, dessen Innenseite mit einer polymeren Membran versehen oder für deren Anbringung vorgesehen ist, während des

Filtrationsvorganges in Stützrohren angeordnet, die dem anzulegenden Druck standhalten. Der Innendruck preßt das poröse Rohr aus Faservliesmaterial und polymerer Membran an die Innenwandung des Stützrohres an und bereichsweise auch in die Öffnungen im Stützrohr hinein, die zur Ableitung des Permeats vorgesehen sind.

5 Nachteilig ist, daß es dadurch leicht zu Membrandefekten kommen kann und daß sich die defekten rohrförmigen Membranen durch das starke Haften nur sehr schwer aus dem Stützrohr entfernen lassen. Wird die Naht des Trägers verklebt, besteht die Gefahr der Auflösung oder Zersetzung des Klebstoffs während der Filtration oder Sterilisierung, was zur Kontamination des zu filtrierenden Fluids führt, wodurch die Verwendung

10 solcher Filterelemente in bestimmten Bereichen, z. B. dem Pharmabereich, ausgeschlossen ist. Gemäß Urheberschein SU 521 902 wird eine von einer Karkasse umhüllte rohrförmige polymere Membran offenbart, bei der zwischen Membran und Karkasse zusätzlich eine Unterlage aus einem textilen oder porösen polymeren Material eingebracht ist, die einer Zerstörung der Membran durch Eindringen in die Öffnungen der

15 Karkasse entgegenwirken soll. Nachteilig ist der komplizierte Aufbau und die aufwendige Herstellung einer derartigen rohrförmigen, verstärkten polymeren Membran. In der DE-OS 35 19 042 wird eine vollständige äußere Umhüllung eines Filterschlauches aus einem porösen Polymer mit einem fluiddurchlässigen Druckmantelgewebe vorgeschlagen. Das Druckmantelgewebe kann aus jedem beliebigen

20 druckfesten und unter den gegebenen Druckverhältnissen nicht oder nur unwesentlich dehnbaren fasrigen oder drahtförmigen Gewebestrukturen bestehen, beispielsweise aus nichtdehnbaren Kunststoffgeweben, vorzugsweise Polyamidgeweben. Es wird aber auch ein Stahldrahtgewebe vorgeschlagen. Nachteilig ist, daß zwischen Membranschlauch und Druckmantelgewebe keine feste Verbindung besteht und es bei Druckschwankungen

25 während des Filtrationsbetriebes zu Reibungen zwischen beiden kommt, wodurch die Membran geschädigt wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine poröse polymere Rohrmembran zu schaffen, die druckstabil und sterilisierbar ist und eine Kontamination des zu filtrierenden

30 Fluids ausschließt.

- Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Rohrmembran aus einem flächigen Zuschnitt einer porösen polymeren Membran und einem auf mindestens einer Seite der Membran befindlichen Zuschnitt eines porösen Flächengebildes aus thermoplastischen Fasern mit unterschiedlichen Schmelzpunkten als Mantel- und Kernmaterial gebildet ist, wobei das
- 5 Mantelmaterial mit der Membran in Kontakt steht und eine geringere Schmelztemperatur besitzt als das festere Kernmaterial und das Membranpolymer. Die Herstellung der Rohrmembran aus den flächigen Zuschnitten erfolgt so, daß nach Formung eines Rohres ein Ende der flächigen Zuschnitte mit einem anderen Bereich der flächigen Zuschnitte überlappt und im Bereich der Überlappung eine leckdichte Verbindung zwischen der
- 10 Membran und den ihr durch die Überlappung benachbarten Fasern durch Wärme- und Druckeinwirkung hergestellt wird. Das poröse Flächengebilde kann aus Kernmantelfasern bestehen oder aus höher schmelzbaren Kernfasern, die von leichter schmelzbaren Mantelfasern durchsetzt oder beidseitig bedeckt sind.
- In einer speziellen Ausgestaltung der Erfindung kann sich das poröse Flächengebilde aus
- 15 den thermoplastischen Polymerfasern auf beiden Seiten der Membran befinden. Das kann besonders vorteilhaft sein, wenn die Rohrmembran während des Filtrationsprozesses größeren Druckschwankungen ausgesetzt ist oder eine Rückspülung der Membran durch Druckstöße zur Standzeiterhöhung erfolgen soll. Dadurch wird auch eine Vorfiltration erreicht, was ebenfalls zur Standzeiterhöhung der Membran führt.
- 20 Bei der Herstellung der leckdichten Verbindung wird eine Temperatur angewandt, die das Mantelmaterial der Fasern ausreichend erweichen läßt. Diese Temperatur soll nicht mehr als 5°C unterhalb des Schmelzpunktes des Mantelmaterials liegen. Die leckdichte Verbindung entsteht dadurch, daß der Verbindungsbereich bei den genannten Temperaturen über einen Zeitraum zwischen 5 Sekunden bis 20 Minuten einem Druck
- 25 größer etwa 0,5 bar und kleiner etwa 5 bar ausgesetzt und anschließend abgekühlt wird. Der Druck kann zum Beispiel durch Einklemmen des Bereichs zwischen zwei Elementen, die gleichzeitig Heizelemente sein können, oder bei einer wendelförmig verlaufenden Verbindung durch ein fest darüber gewickeltes elastisches Band ausgeübt werden. Durch die Druckanwendung wird erreicht, daß das erweichte Mantelmaterial der Fasern
- 30 ausreichend in die Porenstruktur der porösen Membran eindringen kann, wodurch nach Abkühlung die leckdichte und druckstabile Verbindung ausgebildet wird.

Bei einem bestimmten auf den zu verbindenden Bereich ausgeübten Druck ist der Zeitraum der Druck- und Temperatureinwirkung um so kürzer, je grobporiger die polymere Membran und je fließfähiger das Mantelpolymer bei der angewandten Temperatur ist.

- 5 Das poröse Flächengebilde kann ein Gewebe, Gewirke oder Vlies sein.

Bei Kernmantelfasern setzen sich diese aus einem temperaturbeständigen, vorzugsweise hochfesten, ersten Polymer mit einer Ummantelung aus einem thermoplastischen, vorzugsweise chemisch beständigen, zweiten Polymer zusammen.

- Das temperaturbeständige erste Polymer der Kernfasern oder des Kerns der
10 Kernmantelfasern verleiht der Rohrmembran auch bei höheren Temperaturen die erforderliche Druck- und Formstabilität. Es kann ein Polyalkan oder Polyester, vorzugsweise Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat sein.

- Das thermoplastische zweite Polymer, das die Seele des Fadens der Kernmantelfasern ummantelt oder die Kernfasern durchsetzt oder beidseitig bedeckt, bildet mit der
15 Membran die fluiddichte Verbindung. Als chemisch beständiges Polymer verhindert es bei Kernmantelfasern den Kontakt aggressiver Medien, insbesondere von Laugen und Säuren, zum Beispiel während der Reinigung des Rohrmoduls, mit dem die mechanische Festigkeit verursachenden Polymer und dessen Zersetzung. Es kann beispielsweise ein Polyalkan, vorzugsweise Polyethylen, Polypropylen oder Poly(4-methyl-1-penten) sein.
20 Als gut verarbeitbare poröse Flächengebilde haben sich Vliese, insbesondere aus Kernmantelfasern erwiesen, deren erstes Polymer aus Polypropylen und deren zweites Polymer aus Polyethylen besteht.

- Als poröse polymere Membranen kommen Membranen aus allen gebräuchlichen
25 Polymeren in Frage. Im einzelnen sind dies zum Beispiel Cellulose und Cellulosederivate, vernetztes Cellulosehydrat, Polyolefine, Polysulfone, Polyethersulfone, aromatische und aliphatische Polyamide, Polysulfonamide, halogenierte Polymere wie Polyvinylchlorid,

- 30 Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid und Polytetrafluorethylen, Polyester und Polyacrylnitril sowie Blends und Copolymerisate davon.

Es können auch textilverstärkte poröse Membranen verwendet werden, die durch Aufaminieren der porösen Membranen auf ein poröses Flächengebilde aus Kernmantelfasern unter Einwirkung von Hitze und Druck ohne Verwendung von Klebstoffen oder durch Beschichten des textilen Flächengebildes aus Kernmantelfasern mit einer Polymergießlösung und anschließender Ausbildung der Membran durch Phaseninversion (integral verstärkte Membranen) erzeugt worden sind. Es ist jedoch vorteilhaft, Einzelzuschnitte von porösen, polymeren Membranen und von porösen Flächengebilden zu verwenden, die nicht miteinander verbunden sind. Erfindungsgemäße Rohrmembranen daraus weisen eine höhere Durchflußleitung auf als von vornherein separat laminierte Membranen, obwohl unter den Verfahrensbedingungen zumindest teilweise und schonende Laminierung vor sich zu gehen scheint. Im Falle der Verwendung von separat von laminierten Membranen kann der Durchfluß bis auf etwa zwei Drittel im Vergleich zur unlaminierten Membran zurückgehen, weil in der Umgebung der Haftstellen zwischen Membran und porösem Flächengebilde die Poren der Membran verringert sind. Vorteilhaft ist es, wenn zwischen der porösen Membran und dem Kernmantelvlies im Bereich der Überlappung zusätzlich ein Streifen eines leichtschmelzbaren Polymers eingelegt wird. Ist die Membran selbst druckstabil, reicht es aus, wenn nur der Zuschnitt der porösen Membran zur Rohrmembran geformt wird und lediglich im Bereich der leckdichten Verbindung ein Streifen eines Kernmantelvlieses und gegebenenfalls ein Streifen eines leicht schmelzbaren Polymers dazwischen eingelegt wird.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß im Falle hydrophiler poröser Membranen in den Randbereichen neben der leckdichten Verbindung keine hydrophoben Stellen in der Membran festzustellen waren. Derartige hydrophobe Stellen treten gewöhnlich in den Randzonen örtlicher Überhitzung hydrophiler Membranen auf und verhindern die Testung daraus gefertigter Filtrationsmodule auf Integrität mittels Beaufschlagung der einen Seite der Membran mit unter Druck stehendem Prüfgas (Luft) (Bubble Point-, Diffusions- oder Druckhaltetest), weil die hydrophoben Stellen nicht mit Flüssigkeit (Wasser) benetzen

und das Druckgas ungehindert die Poren passieren kann. Rohrmodule aus erfindungsgemäßen hydrophilen Rohrmembranen waren auf Integrität testbar.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß Rohrmembranen aus porösen Membranen mit hervorragenden Filtrationseigenschaften hergestellt werden können, die durch Verschweißung schwer oder nicht verbindbar sind, weil sie einen derart hohen Schmelzpunkt haben, bei dem sie sich bereits zersetzen würden. Dazu zählen
5 beispielsweise poröse Membranen aus Cellulosehydrat, vernetztem Cellulosehydrat und Polytetrafluorethylen.

Aufgrund der Druckfestigkeit und Formstabilität der textilverstärkten, porösen polymeren Rohrmembran kann sie ohne Verwendung von Stützrohren in Rohrmudulen eingebaut werden. Das führt zu Vereinfachungen in der Montage, zu Material und
10 Gewichtseinsparungen und gestattet die Unterbringung einer größeren Anzahl von Rohrmembranen in einem Großgehäuse. Außerdem erhöht sich die Sicherheit bei der Reinigung und Sterilisierung des Rohrmoduls, weil die bei der zusätzlichen Verwendung von Stützrohren auftretenden Toträume zwischen Rohrmembran und Stützrohr als Kontaminationsorte nicht vorhanden sind.

15 Die erfindungsgemäßen Rohrmembranen waren selbst nach einer 10 tägigen Beaufschlagung mit einem Druck von 8 bar und nach 20 Zyklen einer Autoklavierung bei 121° C beziehungsweise Heißdampfsterilisierung bei 134° C intakt. Mit Wasser oder Etanol wurden keine Bestandteile eluiert.

Durch die hohe Formstabilität der erfindungsgemäßen Rohrmembran wird es bei
20 Verwendung einer Strömungsführungseinrichtung im Inneren der Rohrmembran auch ermöglicht, bei unterschiedlichen Druckdifferenzen zwischen Feedeingang und Retentaausgang einen Überströmspalt mit konstanter Weite beizubehalten, was sich positiv auf die Durchflußleistung der Membran und ihre Standzeit bis zur Verblockung und erforderlichen Reinigung auswirkt.

25 Die Erfindung wird nun anhand der Figuren 1 und 2 und der nachstehenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Dabei zeigt

30 Figur 1 schematisch die Herstellung der erfindungsgemäßen Rohrmembran und
Figur 2 ein Rohrmodul unter Verwendung der erfindungsgemäßen Rohrmembran.

Gemäß Figur 1 wird ein bandförmiger flächiger Zuschnitt aus einer porösen Membran 1 und ein Zuschnitt eines porösen Flächengebildes aus thermoplastischen Polymerfasern 2, beispielsweise aus Kernmantelfasern, wendelförmig um einen stabförmigen Kern 3, zum Beispiel aus Polytetrafluorethylen straff gewickelt, derart, daß die beiden
5 gegenüberliegenden langen Enden der bandförmigen Zuschnitte im Randbereich etwa 2 bis 4 mm überlappen. Mit der selben Ganghöhe wird unter einer Zugspannung, die einem Druck von etwa 0,5 bis etwa 5 bar entspricht, ein elastisches Band 4, beispielsweise aus Silikon, von etwa 5 mm Breite nur über die überlappenden Bereiche 5 gewickelt. Der so vorbereitete Wickel 6 wird zur Erzeugung der leckdichten Verbindung zwischen der
10 Membran und dem Flächengebilde aus Polymerfasern in einen Ofen überführt. Die Temperatur des Ofens und die Verweilzeit werden den jeweils verwendeten Materialien angepaßt (Vergleich Tabelle). Anschließend wird der Wickel 6 abgekühlt und der stabförmigen Kern 3 wird entfernt.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen druckstabilen, textilverstärkten, porösen
15 polymeren Rohrmembranen 7 können direkt zu einem Rohrmodul 8, wie er beispielsweise in Fig. 2 gezeigt wird, verarbeitet werden. Der Rohrmodul 8 besteht aus einem Gehäuse 9 mit Feedeinlaß 10, Retent- 11 und Permeatauslässen 12. An den Enden ist die Rohrmembran leckdicht mit einer Dichtungsmasse 13 eingefast. Zur Steigerung der Filtrationsleistung ist im Innern der Rohrmembran 7 beispielsweise ein statischer
20 Mischer 14 untergebracht.

20.11.98

9

Beispiele 1 bis 7

Die nachstehende Tabelle enthält die Parameter für die in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Rohrmembranen.

Beispiel	Membran	Poröses Flächenge- bilde als Vlies	Verschwei- ßungs- temperatur [° C]	Verschwei- ßungs- zeit [min]	Permeatfluß für RO- Wasser [l/min] bei $\Delta p = 0,6 \text{ bar}$, $0,0075 \text{ m}^2$ Membran- fläche
1	Cellulosehydrat 0,2 µm nicht laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypro- pylen ¹⁾	150	10	0,675
2	Cellulosehydrat 0,2 µm laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypro- pylen ¹⁾	150	15	0,496
3	vernetztes Cellulosehydrat 0,45 µm nicht laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypropylen	150	10	
4	Polypropylen 0,2 µm nicht laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypropylen	145	15	
5	Polypropylen 0,2 µm laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus	140	10	0,112

20.11.95

10

		Polypropylen ¹⁾			
6	Polypropylen 0,2 µm nicht laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypropylen ¹⁾	140	10	0,188
7	Polyethersulfon 0,2 µm nicht laminiert	Mantel aus Polyethylen, Kern aus Polypropylen ¹⁾	170	5	

¹⁾ Kernmantelfasern

5

10

15

20

Schutzansprüche

1. Druckstabile, poröse polymere Rohrmembran zur Filtration von Fluiden aus flächigen Zuschnitten, derart daß mindestens ein Ende der flächigen Zuschnitte mit einem
5 Bereich der Zuschnitte überlappt und im Bereich der Überlappung eine leckdichte Verbindung vorhanden ist,
dadurch gekennzeichnet, daß
die flächigen Zuschnitte aus einer porösen polymeren Membran und einem auf mindestens einer Seite der Membran befindlichen porösen Flächengebilde aus
10 thermoplastischen Fasern mit unterschiedlichen Schmelzpunkten als Mantel- und Kernmaterial bestehen, wobei das Mantelmaterial mit der Membran in Kontakt steht und eine geringere Schmelztemperatur besitzt als das Kernmaterial und das Membranpolymer.
- 15 2. Rohrmembran nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
das poröse Flächengebilde aus Kernmantelfasern besteht.
3. Rohrmembran nach den Ansprüchen 1 und 2,
20 dadurch gekennzeichnet, daß
die flächigen Zuschnitte aus einer porösen polymeren Membran bestehen, die mit dem porösen Flächengebilde verbunden sind.
4. Rohrmembran nach den Ansprüchen 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet, daß
die flächigen Zuschnitte wendelförmig zu einer rohrförmigen Membran geformt sind und zwei gegenüberliegende Enden der flächigen Zuschnitte im Randbereich überlappen.
5. Rohrmembran nach den vorstehenden Ansprüchen,
30 dadurch gekennzeichnet, daß
die Rohrmembran eine Mikrofiltrationsmembran ist.

6. Rohrmembran nach den vorstehenden Ansprüchen,
dadurch gekennzeichnet, daß

die poröse polymere Membran aus einem Material besteht, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Cellulose und Cellulosederivate, vernetzten Cellulosehydrate, Polyalkane, halogenierten Polyalkane, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid und Polytetrafluorethylen, Polysulfone, Polyethersulfone, aromatischen und aliphatischen Polyamide, Polysulfonamide, Polyester und Polyacrylnitrile sowie Blends und Copolymerisate daraus.

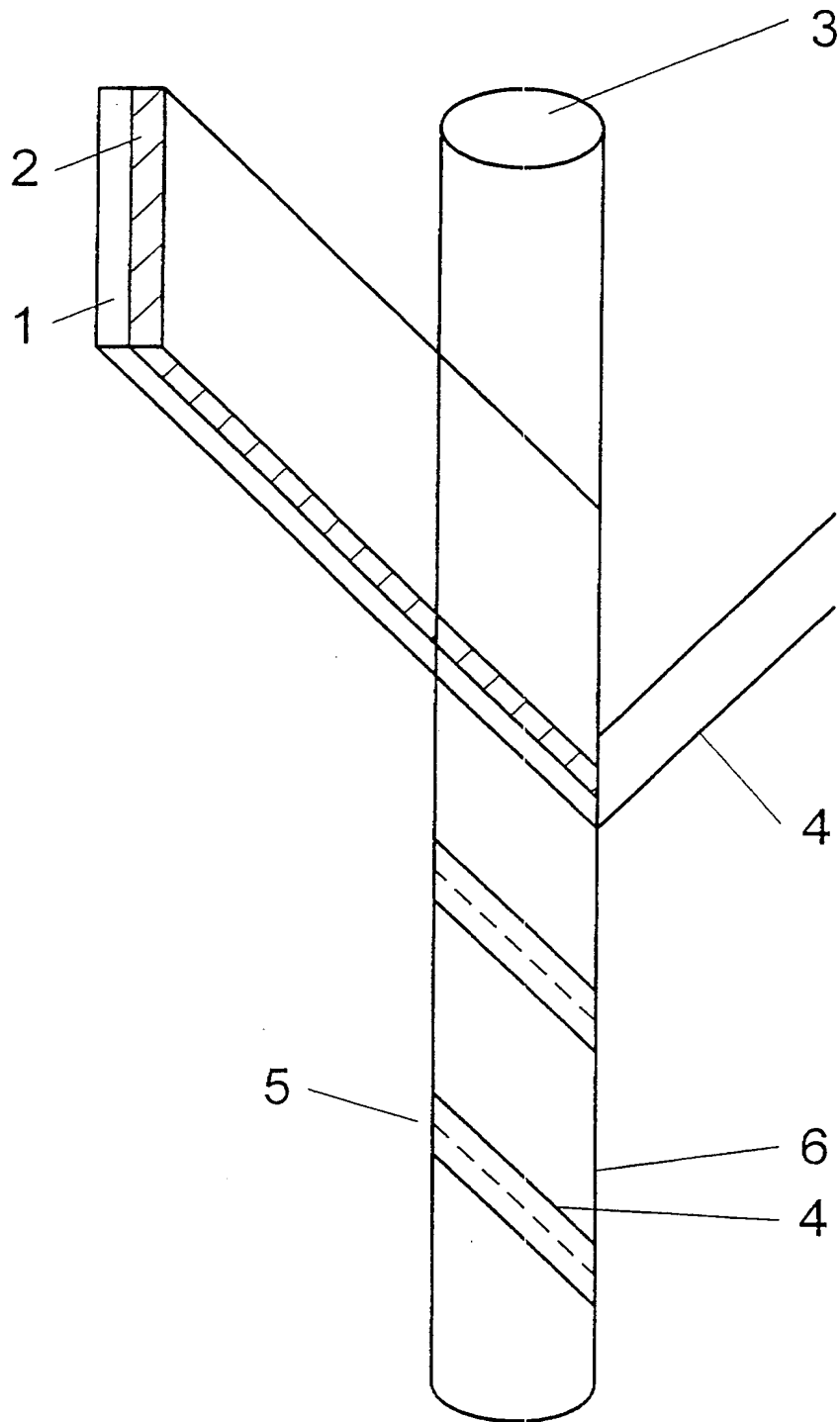


Fig. 1

20.11.96

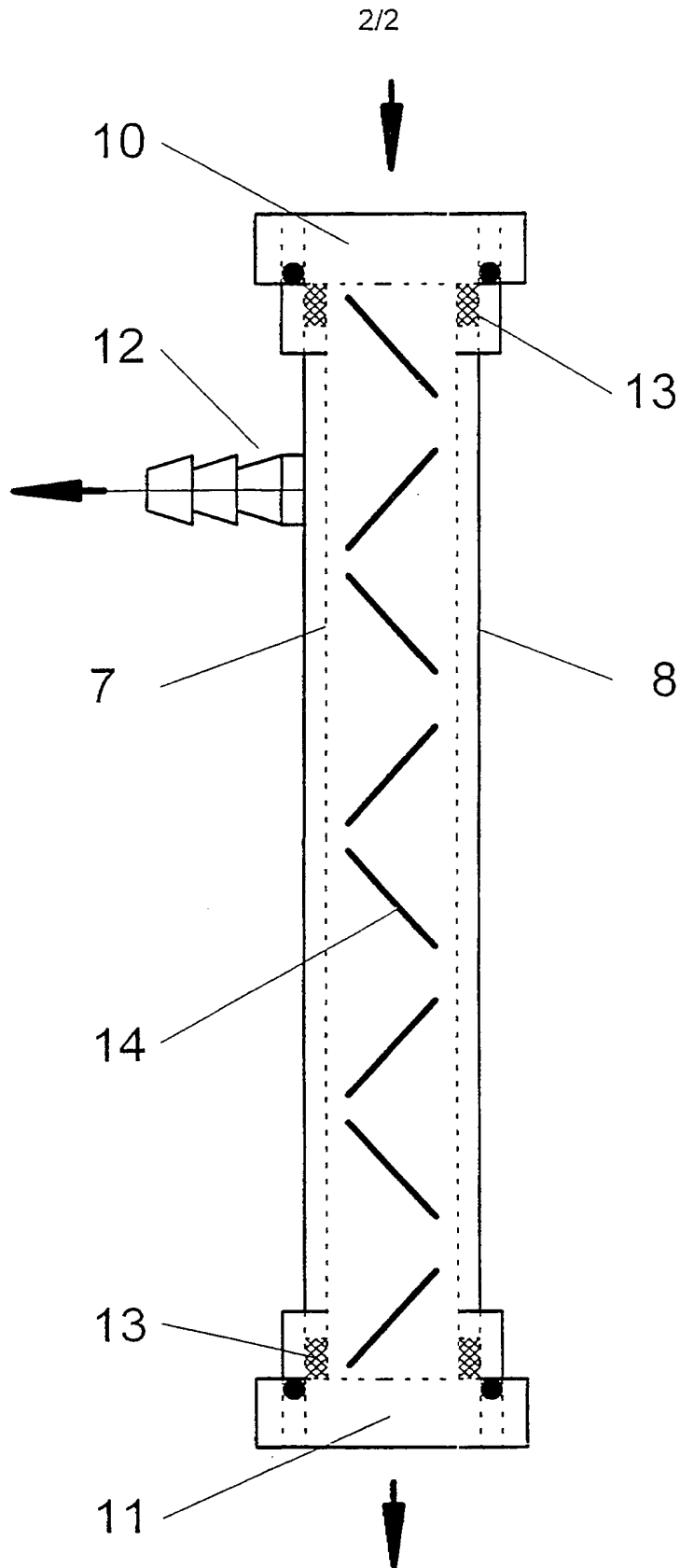


Fig. 2